

**ÜBER DIE HÄUFIGKEIT
VON BISHER WENIG UNTERSUCHTEN ELEMENTEN
IM ERDMANTEL**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Johannes Gutenberg-Universität
zu Mainz
(Fachbereich Chemie)

JUNICHI NONAKA
geb. Osaka / Japan

Mainz 1982
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE HÄUFIGKEIT
VON BISHER WENIG UNTERSUCHTEN ELEMENTEN
IM ERDMANTEL

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Doktorgrades
bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Johannes Gutenberg-Universität
zu Mainz

(Fachbereich Chemie)

Junichi Nonaka
geb. in Osaka/Japan

Mainz 1982

Dekan : Prof.Dr.G.Herrmann

1. Berichterstatter : Prof.Dr.H.Wänke
2. Berichterstatter : Prof.Dr.G.Herrmann
3. Berichterstatter : Prof.Dr.H.J.Tobschall

Tag der mündlichen Prüfung : 29.10.1982



Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Wänke, Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz, danke ich sehr für die Ermöglichung dieser Arbeit wie auch für die Vergabe eines Doktorandenstipendiums durch die Max-Planck-Gesellschaft. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. H. Palme für seine mühevollen Korrektur und seine vielen anregenden Ratschläge wie auch Herrn B. Spettel für die zahlreichen Messungen der Radionuklide. Für die anregende Diskussion bin ich meinen Kollegen K. Blum, J. Brückner und H. Hofmeister dankbar.

INHALT

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelles	5
2.1. Einführung	5
2.2. Vorbereitende Schritte	6
1. Herstellung der Standardlösungen	6
2. Trägermenge	8
3. Multielementstandard	8
4. Probeneinpackung	8
5. SnO_2	10
2.3. Bestrahlung	10
2.4. Chemische Trennung	10
1. Trennungsschema	10
2. Trennung einzelner Elementgruppen	14
3. Reinigung der einzelnen Fraktionen	16
2.5. Meßschema	22
2.6. Ausbeute	23
2.7. Ergebnisse	25
3. Diskussion der Ergebnisse	29
3.1. Siderophile und flüchtige Elemente im Erdmantel	29
1. Ultramafische Xenolithe als Proben des Mantels	29
2. Siderophile Elemente	32
3. Die Häufigkeiten der siderophilen Elemente im oberen Erdmantel	33
3.2. Geochemische Fraktionierung	43
1. Elemente der Gruppe VIa (S, Se, Te)	44
2. Elemente der Gruppe Va (P, As, Sb)	46
3. Elemente der Gruppe IVa (Si, Ge, Sn)	47
4. Elemente der Gruppe IIIa (Al, Ga, In)	47
5. Elemente der Gruppe IIb (Zn, Cd)	49
3.3. Komatilit	51
4. Zusammenfassung	56
5. Literaturverzeichnis	58

1. Einleitung

Für die Diskussion über Akkretion und Differentiation der Erde spielt die Gruppe der sogenannten siderophilen Elemente eine besonders wichtige Rolle. Dies sind Elemente, die bei geochemischen bzw. kosmochemischen Prozessen die Metallphasen bevorzugen. Ihre Affinität zur Metallphase ist jedoch unterschiedlich stark. So würden z.B. bei Bildung eines metallischen Erdkerns aus einer chemisch einheitlich zusammengesetzten Erde, die siderophilen Elemente in verschiedener Weise zwischen metallischem Kern und Silikatphase der Erde verteilt sein. Der relevante Parameter ist der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient, d.h. das Verhältnis der Konzentrationen eines Elements im Metall und Silikat. Dieser Verteilungskoeffizient ist für alle Elemente verschieden und zudem von Druck, Temperatur und natürlich primär vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Elemente mit einem Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten größer als etwa 10^4 kann man als hochsiderophile Elemente bezeichnen. Bei einer Metall-Silikat-Trennung konzentrieren sie sich fast quantitativ ins Metall. Solche Elemente sind z.B. Os(10^5), Re($> 3 \times 10^4$) und Au($> 4 \times 10^4$). Als mittelsiderophile Elemente könnte man dagegen siderophile Elemente bezeichnen mit Verteilungskoeffizienten kleiner als etwa 10^4 , so beispielsweise Ni(650), Co(350), W(50) und Ga(20). Man würde nun erwarten, daß die Häufigkeit der siderophilen Elemente im Erdmantel umso größer ist, je kleiner ihr Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient ist, d.h.

je geringer der Bruchteil des Elements im Kern ist. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Chou (1978)¹, Jagoutz et al (1979)² und Morgan et al (1980)³ finden, daß die Gruppe der hochsiderophilen Elemente untereinander in unfraktionierten Verhältnissen im Erdmantel vorkommt (Unfraktioniert bedeutet in kosmischen oder auch solaren Verhältnissen. Als Maßstab nimmt man die Elementverhältnisse in kohligen Chondriten des Typs 1, da sie die solaren Elementverhältnisse am besten widerspiegeln). Die Gruppe der mittelsiderophilen Elemente hat zwar eine insgesamt höhere Konzentration im Erdmantel, aber untereinander kommen sie in etwa wieder in C1-Verhältnissen vor (Jagoutz et al 1979, Wänke 1981)^{2,5}. Wänke versuchte diese Tatsache durch ein inhomogenes Akkretionsmodell der Erde zu erklären. Hierbei wird zuerst eine reduzierte, an flüchtigen Elementen verarmte Komponente akkrediert. Aus dieser Komponente bildet sich dann der Eisenkern. Eine spätere oxidierte Komponente liefert alle siderophilen Elemente in kosmischen Verhältnissen. Eine geringe Menge metallischen Eisens würde genügen, die hochsiderophilen Elemente aus dem oberen Erdmantel zu extrahieren. Eine späte meteoritische Komponente könnte die geringe, heute beobachtbare Menge dieser Elemente im oberen Erdmantel erklären. Dieser letzte Schritt wurde von mehreren Autoren vorgeschlagen (Kimura,⁶ Chou,¹ Jagoutz,² Morgan³).

Eine Entscheidung über das homogene oder inhomogene Akkretionsmodell ist nun nicht ganz einfach wie es den Anschein hat,

und zwar aus folgenden Gründen :

(1) Es gibt nur wenige Daten über Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten. Zudem ist meist nicht viel oder gar nichts bekannt über die Abhängigkeit dieser Verteilungskoeffizienten von Druck und Temperatur.

(2) Die meisten Daten über die Häufigkeit dieser Elemente kommen von primitiven Spinell-Lherzoliten, sogenannten Mantelknollen. Es gibt gute Gründe zu vermuten, daß sie Elementhäufigkeiten des oberen Erdmantels repräsentieren (Jagoutz et al 1979, Wänke 1981)^{2,5}. Die Häufigkeiten der Elemente, die nicht in den Hauptmineralien der Spinell-Lherzolitenkonzentriert sind (sogenannte inkompatible Elemente), zeigen größere Variationen und sind deshalb nicht so gut bekannt. In manchen Fällen kann man sich über Elementkorrelation behelfen, so z.B. K/U (Jagoutz 1979)². In vielen Fällen ist das jedoch nicht so gut möglich (z.B. Cu, W). Bei vielen Elementen wissen wir nicht, in welcher Phase die Hauptmenge der siderophilen Elemente konzentriert ist (siehe z.B. Keays et al 1976)⁷. Das bedeutet insgesamt, daß die Mantelhäufigkeiten einiger siderophiler Elemente nicht gut bekannt sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, bessere Abschätzungen über die Häufigkeiten im Erdmantel von einigen siderophilen bisher wenig oder gar nicht untersuchten Elementen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden möglichst unfraktionierte ultramafische Einschlüsse aus Alkalibasalten analysiert (siehe

Jagoutz et al 1979)². Zusätzlich sollte das Fraktionierungsverhalten dieser Elemente bei magmatischen Prozessen studiert werden, um etwaige Anreicherungen oder Verarmungen dieser Elemente in den primitiven Mantelauswürflingen feststellen zu können. Die neuen Daten sollen dann dazu beitragen, besser zwischen dem heterogenen und homogenen Akkretionsmodell der Erde entscheiden zu können.

2. Experimentelles

2.1. Einführung

Um die Konzentrationen möglichst vieler Elemente in einer Probe bestimmen zu können, wurde die Neutronenaktivierungsanalyse als analytische Methode gewählt. Es ist dabei z.B. möglich, Konzentrationen vieler siderophiler Elemente zu bestimmen. Bei der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) wird die Probe in einem Reaktor mit thermischen Neutronen beschossen. Dabei entstehen radioaktive Isotope, die mit unterschiedlicher Halbwertszeit unter Aussendung von charakteristischer γ -Strahlung zerfallen. Mit Hilfe eines Halbleiterdetektors z.B. Ge(Li), können Energie und Intensität der entstandenen γ -Strahlung bestimmt werden. Dadurch ist es möglich, die Art und Menge der entstandenen radioaktiven Isotopen festzustellen. Durch Vergleichsmessung eines Standards kann auf die Konzentration eines unbekannten Elements in der Probe geschlossen werden.

Vorteile dieser Methode sind : (1) Eine große Empfindlichkeit für bestimmte Elemente. Daher braucht man auch nur eine geringere Probenmenge. (2) Die Zuverlässigkeit - Da die Messung auf der Aktivität der gebildeten Isotope beruht, spielt eine mögliche Kontamination nach der Bestrahlung durch Chemikalien, Gefäße usw. keine Rolle. (3) Die chemische Trennung einzelner Elemente muß nicht vollständig sein. Durch Zusetzung inaktiver Träger kann die Ausbeute der chemischen Trennung sehr leicht bestimmt werden. (4) Es können zahlreiche Elemente in einer Messung bzw. einem

Trennungsschritt gleichzeitig bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde eine neue Methode für die radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse entwickelt, mit der die Gehalte von 20 Elementen (Ag, As, Au, Ba, Cd, Cs, Ga, Ge, In, Ir, Os, Rb, Re, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Te und Zn) in Gesteinsproben bestimmt werden können. Die Methode ist aufgebaut auf dem von Wänke et al (1970)⁸ verwendeten Trennungsgang zur Bestimmung der Gehalte zahlreicher Elemente in Mondproben. Mit Hilfe der radiochemischen Neutronenaktivierungsanalyse wurden die Konzentrationen der oben erwähnten Elemente in Proben aus dem oberen Erdmantel (Jagoutz et al 1979)² bestimmt und Proben, die durch einfache Fraktionierungsvorgänge aus dem oberen Erdmantel entstanden sind, untersucht.

2.2. Vorbereitende Schritte

2.2.1. Herstellung der Standardlösungen

In Tab.1 sind die Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel zur Herstellung von Standardlösungen angegeben. Für die Elemente Ag, As, Au, Ba, Cd, Cr, Cs, Cu, K, Mo, Rb, Sb, Se und Zn wurden Titrisol (Fa. Merck) bzw. Fixanal (Fa. de Haen) mit Wasser zu entsprechenden Konzentrationen verdünnt. Für die übrigen Elemente wurden die Ausgangssubstanzen in einer möglichst geringen Menge der angegebenen Mineralsäure gelöst. Diese Lösung wurde anschließend mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Tab.1 Standardlösungen einzelner Elemente (Abkürzung d. Herstellers: R=Rieder-de Haën/Hannover, M=Merck/Darmstadt, Sch=Schuchardt/München, F=Fluka/Schweiz; JM=Johnson Matthey/England, S=SERVA/Heidelberg)

Elemente	Ausgangssubstanz (Hersteller)	Lösungsmittel	Endekonzentration(mg/ml)
Ag	AgNO ₃ (R)	HNO ₃ +H ₂ O	10
As	AsCl ₃ (M)	HCl+H ₂ O	10
Au	HAuCl ₄ (R)	HCl+H ₂ O	10
Ba	BaCl ₂ (M)	H ₂ O	20
Cd	CdCl ₂ (M)	H ₂ O	10
Cr	CrCl ₃ (M)	HCl+H ₂ O	5
Cs	CsCl (R)	H ₂ O	10
Cu	CuCl ₂ (M)	H ₂ O	10
Er	ErCl ₃ ·6H ₂ O (Sch)	HCl+H ₂ O	9.91
Ga	Ga ₂ O ₃ (F)	HCl+H ₂ O	10.23
Ge	Ge (Sch)	HF+HNO ₃ +H ₂ O	0.85
Hf	HfOCl ₂ ·8H ₂ O (JM)	H ₂ O	10
In	InCl ₃ (S)	H ₂ O	1
Ir	(NH ₄) ₂ IrCl ₆ (JM)	HCl+H ₂ O	1
K	KCl (M)	H ₂ O	20
La	(LaNO ₃) ₃ ·6H ₂ O (M)	HNO ₃ +H ₂ O	7.61
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O (M)	NH ₄ OH+H ₂ O	10
Os	(NH ₄) ₂ OsCl ₆ (M)	HCl+H ₂ O	1.73
Pd	Pd-Schwamm (F)	HNO ₃ +HCl+H ₂ O	10
Pr	Pr ₂ O ₃ (Sch)	HCl+H ₂ O	8.23
Rb	RbCl (R)	H ₂ O	20
Re	(NH ₄)ReO ₄ (F)	HCl+H ₂ O	0.72
Ru	(NH ₄) ₂ RuCl ₂ (F)	HCl+H ₂ O	9.12
Sb	SbCl ₃ (M)	HCl+H ₂ O	10
Sc	Sc ₂ O ₃ (JM)	HCl+H ₂ O	9.10
Se	SeO ₂ (M)	H ₂ O	10
Sn	Sn (M)	HCl+H ₂ O	2.5
Sr	SrCl ₂ (M)	H ₂ O	20
Te	Na ₂ TeO ₃ (Sch)	HCl+H ₂ O	0.453
W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O (M)	H ₂ O	50
Yb	YbCl ₃ ·6H ₂ O (Sch)	HCl+H ₂ O	8.01
Zn	ZnCl ₂ (M)	HCl+H ₂ O	20

2.2.2. Trägermenge

Für die meisten Elemente wurden Standardlösungen zugleich als Trägerlösungen verwendet. Die entsprechende Menge der Trägerlösung wird in einen vorgewaschenen Zirkontiegel pipettiert und auf dem Wasserbad vorsichtig zur Trockne eingedampft. Nach dem Abkühlen werden feste Träger für die Elemente Ge, Ni, Sn, Ta, Te und CaCO_3 zugegeben. Tab. 2 und 3 zeigen die Menge der Träger.

2.2.3. Multiementstandard

Es wurden 4 Multiementstandards mit verschiedenen Elementen hergestellt. Zuerst wurde eine Verdünnungsreihe der Standardlösung hergestellt und die entsprechende Menge dieser verdünnten Standardlösungen in ein Quarzröhrchen ($\varnothing$ 8 mm, Länge 50 mm) pipettiert, auf dessen Boden sich ca. 50 mg MgO befanden. Die Lösungen wurden dann vorsichtig zur Trockne eingedampft und der oberste Teil des Röhrchens zugeschmolzen. Tab. 4 zeigt die Art und Menge der einzelnen Elemente in den 4 Multiementstandards. Nach der Bestrahlung und einer gewissen Abklingzeit wurden die Standards in 100 ml 2N HCl gelöst und davon 5 ml in ein Plastikmeßgefäß gegeben, auf 20 ml Wasser aufgefüllt und gezählt.

2.2.4. Probeneinpackung

Die fein pulverisierten Proben wurden in vorgewaschene Quarzröhrchen ($\varnothing$ 4 mm, Länge 50 mm) eingeschmolzen.

Tab.2 Träger aus Standardlösung (Trägermenge in mg)

Ag 1o	Cu 1o	La 7.61	Ru 9.12
As 1o	Er 9.91	Mo 1o	Sb 1o
Au 1o	Ga 1o.23	Os 5.2	Sc 9.1
Ba 4o	Hf 9.97	Pd 1o	Sr 2o
Cd 1o	In 1	Pr 8.23	W 5o
Cr 5	Ir 1	Rb 2o	Yb 8.o1
Cs 1o	K 4o	Re o.72	Zn 2o

Tab.3 Feste Träger

Elemente	Substanz	Menge(mg)	Hersteller
Ge	Ge-Pulver	1o	Schuchardt
Ni	Feinmetall	2o	Merck
Se	Schwarz, Pulver	3o	Merck
Sn	SnO ₂	3o	J.T.Baker
Ta	Ta ₂ O ₅	25	Schuchardt
Te	Pulver	3o	Merck
CaCO ₃		12o	Merck

Tab.4 Multielementstandard

<u>Std.I</u>	<u>Std.II</u>	<u>Std.III</u>	<u>Std.IV</u>
As 1oong	Cs 5oong	Ag 5µg	Ge o.85µg
Au 2oong	Os 173ng	In 4.98µg	Pd 1µg
Cd 2µg	Re 71.7ng	Te 9o.7µg	
Cu 2oµg	Ru 9.12ng		
Ga 5.11µg	Sb 5oong		
Ir 5oong	Sn 5oong		
Rb 5µg	W 1oong		
Se 5µg			
Zn 5µg			

2.2.5. SnO₂

Da der Verdacht auf Verlust von Sn während des Eindampfens besteht, wurden 500 µg von SnO₂ Pulver als Zusatzstandard für Sn in einem zusätzlichen Quarzröhrchen eingeschmolzen.

2.3. Bestrahlung

Aus analytisch-technischem Grund wurden 9 Proben in zwei Etappen bestrahlt. Die Bestrahlungen wurden im FR-2 Reaktor des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Bestrahlungsdauer waren 3 bzw. 7 Tage und der Neutronenfluß betrug 9×10^{13} n/cm².sec. Unter gleichen Bedingungen wurden auch 4 Multielementstandards und festes SnO₂ bestrahlt. Nach 3 Tagen Abklingzeit wurde die chemische Trennung durchgeführt.

2.4. Chemische Trennung

2.4.1. Trennungsschema (Abkürzungen siehe Fig.1)

Fig.1 ist eine Skizze des Trennungsschemas. Die gewogene und bestrahlte Probe wird in einen Zirkontiegel gebracht, worin sich die Träger befinden. Diese Mischung wird mit 5 g Na₂O₂ 20 Min. lang geschmolzen. Nach kurzer Abkühlung wird der Tiegel in ein mit 50 ml Wasser gefülltes Becherglas gesetzt. Nach der heftigen Reaktion zwischen dem Schmelzkuchen und Wasser wird die gesamte Masse zentrifugiert. Das Zentrifugat Z1 wird in ein Becherglas gegeben. Der Niederschlag N1 wird weiter mit 30 ml



11

5.5N HBr behandelt und zentrifugiert. Das Zentrifugat Z3 wird mit dem Zentrifugat Z1 vereinigt. Das gesamte Zentrifugat wird dann mit frisch hergestellter, CO_2 -freier, 10%iger NaOH-Lösung auf pH 8 neutralisiert. Der dabei entstandene Niederschlag N3 wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z3 wird mit HCl angesäuert - die Gesamtkonzentration an HCl soll 0.5 N sein. - und zweimal mit 50 ml Äther (Diäthyläther) ausgeschüttelt. Die organische Phase O1 enthält Au und Os.⁹

Der anorganischen Phase A1 werden zuerst 60 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dann vorsichtig 10 %ige NaOH-Lösung zugesetzt, bis die gesamte Lösung alkalisch wird. Es tritt ein dunkelroter Niederschlag N4 auf, welcher Ru und Cr enthält.¹⁰ Dieser Niederschlag wird abzentrifugiert, und das Zentrifugat Z4 wird auf der Heizplatte bis auf ca. 60 ml eingeengt. Diesem heißen Zentrifugat wird 1 g Na_2CO_3 zugesetzt. Es entsteht ein Karbonatniederschlag von Ba und Sr.^{11,12} Dieser Niederschlag N5 wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z5 wird mittels HCl-Lösung auf pH 2 gebracht und tropfenweise mit 3 %iger Kalignost-Lösung behandelt.¹³ Es werden ca. 17-18 ml Kalignost-Lösung gebraucht, um einen kompletten Niederschlag N6 von Alkalimetall und Ag zu bilden. Der Niederschlag N6 wird zuerst ca. 30 Min. stehen gelassen, dann abfiltriert. Das Filtrat enthält Re und Se.

Nun wird der Niederschlag N3 in 20 ml 5.5 N HBr gelöst und soviel Wasser und TiCl_3 -Lösung zugesetzt, bis die gesamte Lösung eine Konzentration von 2 N an HBr erreicht. Der Niederschlag N9, der Pd und Te enthält, wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z9 wird mit gleichvolumigem Äther ausgeschüttelt.¹⁴ Die anorganische Phase A3 wird durch Zusatz von konzentrierter HBr 4 N an HBr gemacht und mit gleichvolumigem Äther ausgeschüttelt -A4-. Beide Ätherphasen O3 und Fraktion O4 werden vereinigt. Sie enthalten Ga, In¹⁵ und Sn. Die anorganische Phase A4 wird mit Wasser auf 1 N HCl verdünnt. Durch diese Lösung wird 5 Min. lang H_2S geleitet. Ein dunkelroter Niederschlag N13, welcher Ge, Sb und ev. As enthält, wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z13 wird auf der Heizplatte erwärmt. Von der 30 %igen H_2O_2 -Lösung wird tropfenweise soviel zugesetzt, bis kein Br_2 mehr entweicht. Die gesamte Lösung wird anschließend vorsichtig auf der Heizplatte zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 30 ml 0.75 N HCl-Lösung aufgenommen. Diese Sorptionslösung fließt durch den mit 100 ml 0.75 N HCl-Lösung vorgewaschenen Ionenaustauscher (2 g Dowex 1x10, 100-200 mesh, Cl-Form). Zn, Cd und Ir werden am Harz adsorbiert. Das Muttereluat M2, welches durch den Ionenaustauscher durchgelaufen ist, enthält die seltenen Erden und Sc.

2.4.2. Trennung einzelner Elementgruppen

2.4.2.1. Trennung von Au und Os

Die Ätherphase O1 wird 3 mal mit 30 ml 1 N HCl gewaschen und anschließend mit 2 mal 5 ml 10 %iger NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Beide anorganische Phasen werden vereinigt, mit einigen ml 30 %iger H_2O_2 -Lösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag N8 enthält Au, das Zentrifugat Z8 Os.^{16,17}

2.4.2.2. Separation von Re und Se

Zum Filtrat F1 werden einige ml von KCl-Lösung zugegeben, um überschüssiges Kalignost zu beseitigen. Nach Entfernung dieses Niederschlages wird die Lösung zu einer 1 N HCl gemacht und anschließend durch den mit 50 ml 1 N HCl vorgewaschenen Ionenaustauscher (1g Dowex 1x8, 100+200 mesh, Cl-Form) geschickt. Re wird am Harz adsorbiert,¹⁸ während Se ins Muttereluat M1 geht.

2.4.2.3. Separation von Ga, Sn und In

Die vereinigten Ätherphasen von O4 und O5 werden mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Durch die wässrige Phase wird dann 10 Min. lang H_2S geleitet.^{19,20} Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z 10 enthält Ga. Der Niederschlag N10 wird mit 20 ml Wasser gewaschen und anschließend in 20 ml 6 N HNO_3 gelöst. Diese Lösung wird solange auf der Heizplatte erwärmt, bis die Metazinnssäure völlig ausgefallen ist. Nach dem Abkühlen wird sie abzentrifugiert. Der Niederschlag N11

enthält Sn, das Zentrifugat Z11 In.

2.4.2.4. Separation von REE und Sc

Das Muttereluat M2 wird durch Zugabe von konz. HBr zu einer 5.5 N HBr gemacht. Nach Zugabe von 15 ml konz. HF und 2 g NaBr wird der entstandene Niederschlag N15 abzentrifugiert.²¹ Zu diesem Niederschlag werden 10 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben und die gesamtmasse wird mit 5 ml Wasser aufgeschlämmt. Anschließend werden 25 ml konz. HCl zugesetzt, gut gerührt und der unlösliche Teil abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z16 wird zweimal mit 20 ml TBP ausgeschüttelt.²² Dabei geht Sc in die TBP, REE bleibt in der HCl-Phase.

2.4.2.5. Separation von Ge und Sb(ev. As)

Der Niederschlag N13 wird mit 20 ml NH_4OH -Lösung (1:1) behandelt. Der unlösliche Teil N17 enthält Sb (ev. As) und wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z17 enthält Ge.

2.4.2.6. Separation von Te, Pd und As

Der Niederschlag N9 wird mit 20 ml 10 N HCl gewaschen. Die Waschlösung, die ev. As enthält, wird abzentrifugiert-Z19. Der Niederschlag N19 wird dann in frisch hergestelltem Königswasser (4 ml) gelöst und zu diesem werden 16 ml 6 N HCl zugesetzt. Diese Lösung wird mit 40ml IBMK ausgeschüttelt.²³ Te geht in die org. Phase, Pd bleibt in der wässrigen Phase.

2.4.3. Reinigung der einzelnen Fraktionen

2.4.3.1. Gold

Der Niederschlag N8 wird zweimal mit Wasser gewaschen und danach in wenigen ml Königswasser gelöst und mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt. Der 412 keV Gammapeak von ^{198}Au wird in einer definierten Geometrie auf einem Ge(Li)-Detektor gemessen.

2.4.3.2. Osmium

Das Zentrifugat Z8 wird ebenfalls mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt. Der 129 keV von ^{191}Os wird gemessen.

2.4.3.3. Ruthenium

Der Niederschlag N4 wird in 20 ml 3 N HCl aufgelöst. Diese Lösung fließt durch den mit 100 ml 3 N HCl vorgewaschenen Ionenaustauscher (2 g Dowex 1x8, 100-200 mesh, Cl-Form). Ru wird am Harz adsorbiert und wird dann mehrmals mit 3 N HCl gewaschen, um das restliche Cr am Harz zu entfernen. Ru wird anschließend mit 20 ml 10 N HCl eluiert und der 497 keV Gammapeak von ^{103}Ru gemessen.²⁴

2.4.3.4. Alkalimetalle und Silber

Der Niederschlag N6 wird samt Filterpapier in eine Platinschale transferiert und vorsichtig verascht. Dem Rückstand wird 10 ml konz. H_2SO_4 zugegeben und auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml 6 N HNO_3 behandelt und anschließend werden

10 ml Wasser zugesetzt. Es wird abfiltriert und das Filtrat wird gemessen, für Rb der 1077 keV Gammapeak von ^{86}Rb , für Cs der 605 bzw. 796 keV Gammapeak von ^{134}Cs und für Ag der 658 bzw. 885 keV Gammapeak von $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

2.4.3.5. Rhenium

Das Harz, welches Re adsorbiert hat, wird mit 20 ml einer Mischung aus CH_3OH (90% v/v) und 6 N HCl (10% v/v) gewaschen. Dann wird Re mit 50 ml einer Mischung aus Aceton (90% v/v) und 6 N HCl (10% v/v) eluiert.²⁵ Das Re-Eluat wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml 6 N HCl aufgenommen und mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt. Der 137 keV Gammapeak von ^{186}Ru wird gemessen.

2.4.3.6. Selen

Das Muttereluat M1 wird in einen Scheidetrichter gebracht. Es wird mit konz. HCl 7 N an HCl gemacht, 1 ml Ethylmethylketon zugegeben, kräftig geschüttelt und 15 Min. stehen gelassen.²⁶ Diese Lösung wird dann zweimal mit 20 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Beide CHCl_3 -Fraktionen werden gesammelt, mit 8 ml Wasser und 2 ml konz. HNO_3 versetzt und auf 10 ml eingeeengt. Diese Lösung wird mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt. Die 136, 265 bzw. 280 keV Gammapeaks von ^{75}Se werden gemessen.

2.4.3.7. Gallium

Das Zentrifugat Z10 wird mit konz. HCl zu einer 6 N HCl gemacht und mit gleichvolumigem Äther ausgeschüttelt. Ga wird mit 20 ml Wasser rückextrahiert. Die 630 bzw. 834 keV Gammapeaks von ^{72}Ga werden gemessen.

2.4.3.8. Zinn

Der Niederschlag von Metazinnsäure N11 wird in einen Prozellantiegel gegeben und mit je 100 mg von S und Na_2CO_3 5 Min. lang aufgeschlossen.²⁷ Nach dem Abkühlen wird der Schmelzkuchen in 20 ml Wasser gelöst. Der unlösliche Teil wird abzentrifugiert. Der 158 keV Gammapeak von $^{117\text{m}}\text{Sn}$ wird gemessen.

2.4.3.9. Indium

Das Zentrifugat Z11 wird nach der Zugabe von 5 ml 6 N HCl zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml 8N HCl aufgenommen. Diese Lösung enthält neben In noch Fe. Da ^{59}Fe fast bei derselben Energie wie Indium (1099 und 1292 keV) Gammapeaks besitzt und zudem eine ähnliche Halbwertszeit hat, (In=50.1 Tage Fe=45Tage) muß Fe von In getrennt werden. Um Fe zu entfernen, wird die Lösung auf den Ionenaustauscher (1 g Dowex 1x8, 100-200 mesh, Cl-Form) gegeben, welcher mit 100 ml 8 N HCl vorgewaschen wurde.²⁸ Fe wird am Harz adsorbiert, während In in das Muttereluat geht. Das Harz wird mehrmals mit 8 N HCl gewaschen. Die gesamte Waschlösung und das Muttereluat werden vereinigt und

auf 20 ml auf dem Wasserbad eingengt.

Die 190 keV Gammapeaks von ^{114m}In werden gemessen.

2.4.3.10 Zink, Cadmium und Iridium

Der Ionenaustauscher, welcher Zn, Cd und Ir aus dem Zentrifugat Z14 adsorbiert hat, wird mit 20 ml 0.75 N HCl gewaschen. Zuerst werden 200 ml 0.1 N HCl (Zink=Elutionsmittel), dann 200 ml 0.001 N HCl (Cd-Elutionsmittel) und zum Schluß 200 ml 6 N HCl (Ir-Elutionsmittel) auf den Ionenaustauscher gegeben.²⁹ Alle Eluate werden einzeln auf 20 ml eingengt. Der 1115 keV Gammapeak von ^{65}Zn , die 493 bzw. 528 Gammapeaks von ^{115}Cd und 317 bzw. 468 keV Gammapeaks von ^{192}Ir werden gemessen.

2.4.3.11 Seltene Erden

Die anorganische Phase A6, welche REE enthält, wird auf 20 ml eingengt und gemessen.

2.4.3.12 Scandium

Die organische Phase O6 wird mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Dabei wird Sc in Wasser zurückextrahiert. Die wässrige Phase wird auf 20 ml eingengt und die 898 bzw. 1836 keV Gammapeaks werden gemessen.

2.4.3.13 Germanium

Das Zentrifugat Z17 wird zuerst mit HCl vorsichtig neutralisiert und danach zu einer 10 N HCl gemacht. Diese Lösung wird mit gleichvolumigem CCl_4 ausge-

schüttelt.³⁰ Ge wird in die CCl_4 -Phase extrahiert und wird mit 20 ml Wasser rückextrahiert. Die Röntgenlinie von Ge wird auf einen planaren Ge(Li) -Detektor gemessen.

2.4.3.14 Antimon

Der Niederschlag N17 wird mehrmals mit Wasser gewaschen und in 20 ml konz. HCl gelöst. Der unlösliche Teil wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat Z18 wird zu einer 4 N HCl verdünnt und fließt durch den vorgewaschenen Ionenaustauscher (2g Dowex 1x8, 100-200 mesh, Cl-Form). Sb wird am Harz adsorbiert und wird mit 20 ml 2 N HNO_3 eluiert. Die 603 bzw. 1691 keV Gammapeaks von ^{124}Sb werden gemessen.

2.4.3.15 Arsen

Der Niederschlag N9 wird mit 20 ml 10 N HCl gewaschen. Das Waschlösung-Zentrifugat Z19 wird mit Wasser zu einer 2N HCl verdünnt und dazu wird H_2S 3 Min. lang eingeleitet. Der entstandene Sulfidniederschlag N21 wird abzentrifugiert und in 20 ml verdünntem Königswasser gelöst. Der 559 keV Gammapeak von ^{76}As wird gemessen.

2.4.3.16 Tellur

Te in IBMK-Phase O7 wird mit 20 ml Wasser rückextrahiert. Der 159 keV Gammapeak von $^{123\text{m}}\text{Te}$ wird gemessen.

Einige für die Messung wichtige Kerneigenschaften einzelner Elemente sind in Tab.5 zusammengestellt.

Tab.5 Kernphysikalische Daten⁴¹

Stabile Isotop	Häufigkeit(%)	Barn	Radioakt. Isotop	Halbwertszeit, Zerfallsart	keV
¹⁰⁹ Ag	48.65	3.5	^{110m} Ag	253d, β^-	658,885,938
⁷⁵ As	100	4.3	⁷⁶ As	26.4h, β^-	559,657
¹⁹⁷ Au	100	98.8	¹⁹⁸ Au	2.7d, β^-	412
¹¹⁴ Cd	28.86	0.3	¹¹⁵ Cd	2.3d, β^-	493,528
¹³³ Cs	100	29	¹³⁴ Cs	2.1y, β^-	605,796,569
⁷¹ Ga	39.6	5	⁷² Ga	14.1h, β^-	630,834
¹¹³ In	4.25	7.5	^{114m} In	50.1d, IT	190
¹⁹¹ Ir	37.3	300	¹⁹² Ir	74.4d, β^-	296,317,468
¹⁹⁰ Os	26.4	6	¹⁹¹ Os	14.6d, β^-	129
⁸⁵ Rb	72.15	0.7	⁸⁶ Rb	18.7d, β^-	1077
¹⁸⁵ Re	37.07	105	¹⁸⁶ Re	90h, β^-	137
¹⁰² Ru	31.61	1.44	¹⁰³ Ru	39.7d, β^-	497,610
¹²³ Sb	42.75	2.5	¹²⁴ Sb	60.1d, β^-	603,1691
⁷⁴ Se	0.87	50	⁷⁵ Se	120d, EC	136,265,280
¹¹⁶ Sn	14.3	0.006	^{117m} Sn	14d, IT	158
¹²² Te	2.46	1.1	^{123m} Te	104d, IT	159
⁶⁴ Zn	48.89	0.47	⁶⁵ Zn	245d, EC	1115

2.5. Meßschema

Abb.1 zeigt das Blockschema des Meßsystems. Als Detektor dient ein Ge(Li)-Kristall. Die von der Probe emittierten Gammastrahlen erzeugen im Ge-Kristall ein energie=proportionales Ladungssignal. Dieses Ladungssignal wird in ein Spannungssignal umgewandelt und verstärkt. Um dieses Signal nach Energien zu ordnen, verwendet man einen Vielkanalanalysator. Er mißt die Höhe jedes ankommenden Impulses und speichert ihn in einen entsprechenden der Höhe des Impulses proportionalen Kanal.

Die auf dem Magnetband aufgenommenen Gammaspektren werden mittels eines Computers ausgewertet. Die einzelnen Peak-inhalte können meist durch einfache Integration erhalten werden. In komplizierteren Fällen wurde ein Peakintegrationsverfahren von Kruse (1979)³¹ angewendet. Durch Vergleich mit einer in derselben Geometrie gemessenen Standardlösung erhält man die in der Probelösung vorhandene Menge des unbekannten Elements.

Durch Berücksichtigung der Ausbeute bei der chemischen Trennung kann der Gehalt an unbekannten Elementen in der Probe bestimmt werden.

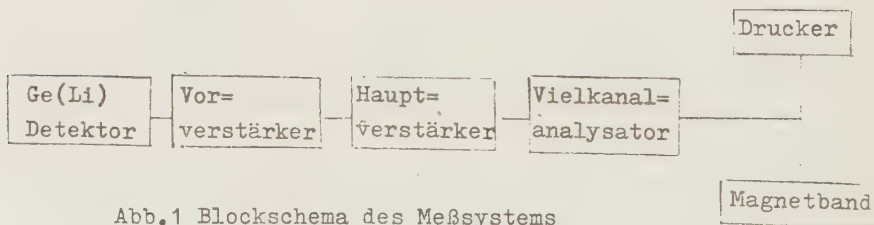


Abb.1 Blockschema des Meßsystems

2.6. Die Ausbeute

Da durch die chemische Trennung ein gewisser Bruchteil der einzelnen Elemente verloren geht, muß die Ausbeute bestimmt werden, damit eine korrekte quantitative Aussage ermöglicht wird.

Die 20 ml Probelösung, welche sich im Plastikmeßgefäß befinden, werden in einen 25 ml Kolben gegeben und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. 100 µl dieser verdünnten Probelösung werden in eine PVC-Dose (Ø 8 mm, Höhe 2 mm, Boden mit Filterpapier bedeckt) hinein-pipettiert, auf der Heizplatte vorsichtig zur Trockne eingedampft und nach dem Abkühlen mit einem passenden Deckel fest verschlossen. Diese Dose wird im TRIGA-Reaktor der Universität Mainz bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer betrug für Sn und Te 10 Min., für alle übrigen Elemente 6 Std.. Der Neutronenfluß betrug $7 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Messung und Auswertung wurden bereits in Kapitel 2.5. erwähnt. Tab. 6 zeigt den Bereich der Ausbeute einzelner Elemente.

Tab. 6

Ausbeute der einzelnen Elemente (%)

Ag	5 - 15
As	10 - 15
Au	50 - 65
Ba	5
Cd	25 - 40
Cs	45 - 75
Ga	25 - 40
Ge	10 - 20
In	40 - 60
Ir	50 - 70
Os	10 - 20
Rb	40 - 70
Re	10 - 25
Ru	3 - 8
Sb	20 - 30
Se	40 - 70
Sn	10 - 20
Sr	15 - 20
Te	20 - 80
Zn	50 - 80

2.7. Ergebnisse

Tab.7 zeigt die Ergebnisse der Analyse verschiedener geochemischer Proben mittels der neu entwickelten Analysenmethode. In den bereits von Jagoutz et al (1979)² analysierten Mantelknollen wurden nur die Gehalte der von diesen Autoren nicht analysierten Elemente bestimmt. Die hier analysierten Mantelknollen sind Aliquots der von ihnen gemessenen Proben. Im Komatiiten und in komatiitischen Basalten wurden die Konzentrationen aller hier diskutierten Elemente bestimmt. Die Probenbezeichnungen sind folgendermaßen abgekürzt :

Ultramafische Knollen(Mantelknollen),Spinell-Iherzolite

SC1 (SanCarlos, Arizona)

Fr1 (Landoz, Massif Central, Frankreich)

D 1 (Dreiser Weiher, Eifel,BRD)

Ka168 (Kapfenstein, Österreich)

PO1 (Potrillo, New Mexico)

KH1 (Kilbourne Hole, New Mexico)

Komatiit

C18 (Munro Township, Ontario, Canada)

Komatiitische Basalte

C 6 (Munro Township, Ontario, Canada)

C31 (Munro Township, Ontario, Canada)

Tab.8 zeigt die relative Häufigkeit einiger siderophiler und flüchtiger Elemente bezogen auf C1 und Si im Erdmantel. Die relative Häufigkeit ist wie folgt definiert :

$$\text{relative Häufigkeit} = \frac{C(E,P)}{C(E,C1)} \bigg/ \frac{C(Si,P)}{C(Si,C1)}$$

C(E,P)=Konzentration von Element E in der Probe

C(E,C1)=Konzentration von Element E in C1-Chondriten

C(Si,P)=Konzentration von Si in der Probe

C(Si,C1)=Konzentration von Si in C1-Chondriten

	SC 1	Fr 1	D 1	Ka168	Po 1	KH 1	C 18	C 6	C 31
Zn	ppm	49.6a ⁺	56.5a	74.1a	56.1a	58.8a	50.5a	69.0a	76.4a
Ga	ppm							8.50a	19.3a
Ge	ppm							0.67a	0.89a
As	ppb							152a	243a
Se	ppb	12.6a	15.2b	5.90b	7.0b	9.3b	114a	462a	302a
Ag	ppb	2.51b		34.3b	0.1d	4.76b	10.3b	23.0b	3.12b
Cd	ppb	25.5b	24.3b	37.3b	24.2b	23.0b	59.1b	48.7a	62.7b
In	ppb	18.1a	18.8a	14.1b	17.4b	14.9b	21.7a	61.4a	66.7a
Sn	ppb	98.8b	230b	52.7b	82.9c	35.6c	537b	519a	931a
Sb	ppb	4.50b	2.90b	15.0b	4.0b	1.7d	42.0c	97.3b	78.5b
Te	ppb	19.9d	14.4d	3.80d	7.0d	10.7d	34.3c	40.7b	43.0b
Rb	ppb	276a	49b	75a	11a	15.8b	2850a	6720a	1950a
Cs	ppb	1.44a	1.75a	1.53a	0.86a	0.51a	622a	369a	585a
Ea	ppm	2.60b	1.91b	2.05b	4.10b	2.38b	5.15b	51.2a	72.3a
Sr	ppm	26.7a	14.8b	9.25b	7.51b	5.62b	6.20b	69.3a	81.9a
Re	ppb	0.23b	0.44b	0.08c	0.073c	0.048c	1.04b	1.11b	1.02b
Os	ppb	3.10c	4.52c	8.45b	6.73b	4.74c	1.30d	0.10d	0.47b
Ir	ppb	2.80a	3.84a	3.31a	2.2a	3.0a	1.41a	0.06a	0.18a
Au	ppb			3.67a	2.2a		1.02a	1.62a	1.77a

Tab.7 Konzentrationen einiger Elemente in verschiedenen geochemischen Proben
 (+ Präzision : a 5%, b 5-10%, c 10-25%, d 25-50%)

Tab.8 Relative Häufigkeit einiger siderophiler und flüchtiger Elemente bezogen auf C1 und Si im Erdmantel (SC1)

Elemente	rel.Häufigkeit	log(rel.Häufigkeit)
Ga	0.203	-0.69
Fe	0.160	-0.79
Cu	0.131	-0.88
In	0.119	-0.92
Co	0.097	-1.01
Ni	0.088	-1.06
Zn	0.071	-1.15
P	0.031	-1.51
As	0.028	-1.55
Sn	0.028	-1.55
Ge	0.021	-1.69
Sb	0.018	-1.75
Cd	0.017	-1.78
Ag	0.006	-2.21
Te	0.004	-2.37
Re	0.003	-2.51
Os	0.003	-2.50
Ir	0.003	-2.53
Au	0.002	-2.75
Se	0.0003	-3.47
S	0.0001	-4.01

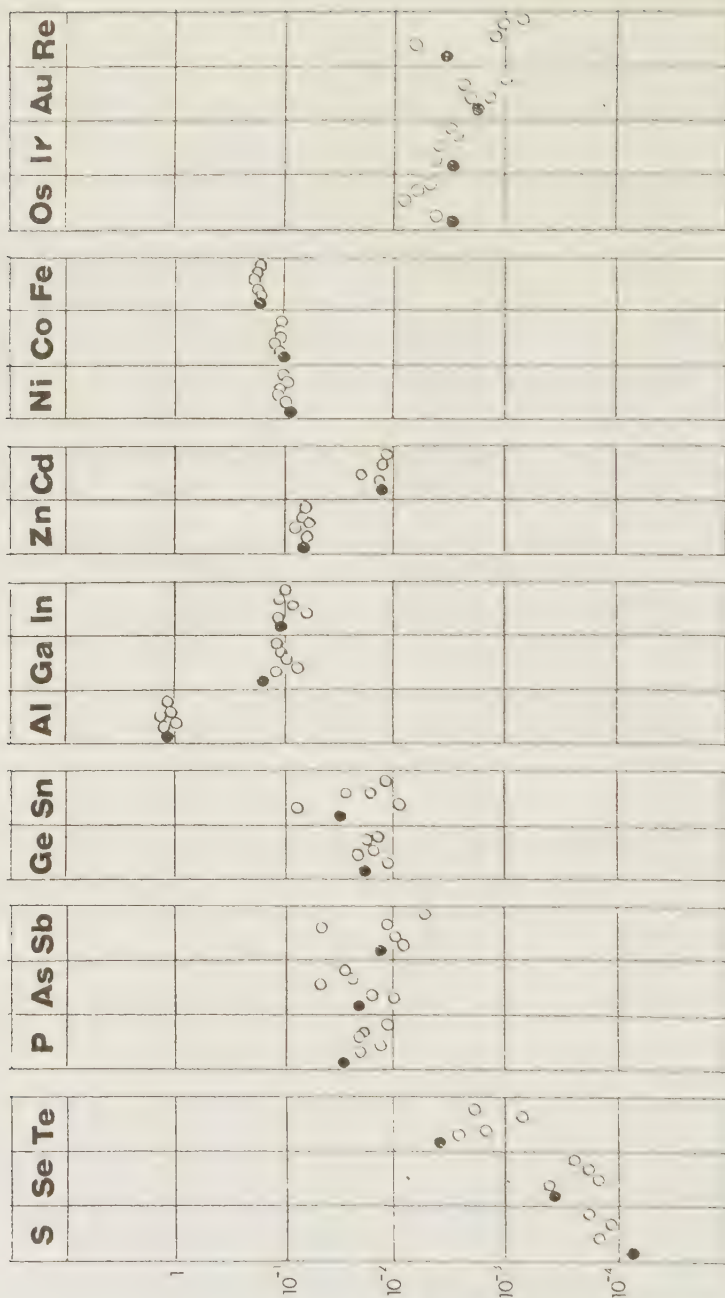


Abb.2 Die relativen Häufigkeiten einzelner Elemente in Mantelknollen (● ●●)

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Siderophile und flüchtige Elemente im Erdmantel

3.1.1. Ultramafische Xenolithe als Proben des Mantels

Die Erdkruste hat sich letztlich durch teilweises (partiell)es Schmelzen des Mantels gebildet. Die chemische Zusammensetzung krustaler Gesteine gibt deshalb nur indirekten Aufschluß über den Chemismus des Erdmantels. Um aus den beobachteten Differenzierungsprodukten des Mantels die Zusammensetzung des ursprünglichen Mantels abzuleiten, bedarf es vielerlei mit großen Unsicherheiten behafteter Annahmen (Grad der Differenzierung, Verhalten von Haupt- und Spurenelementen bei partieller Schmelze usw.). Glücklicherweise sind uns jedoch an einzelnen Stellen der Erdkruste Proben aus dem oberen Erdmantel zugänglich. Zum einen gibt es große ultramafische Massive, die durch Hebungsvorgänge an die Erdoberfläche gelangt sind, zum anderen sind es ultramafische Einschlüsse (Knollen) in Alkalibasalten bzw. Kimberliten. Die häufigsten ultramafischen Einschlüsse sind Spinell-Lherzolite und Granat-Lherzolite. Auf Grund des schnelleren Transportes vom Mantel zur Oberfläche sind ultramafische Knollen bessere Erdmantelproben als große ultramafische Massive, da diese bei ihrer langsamen Hebung meist große sekundäre Veränderungen erfahren haben.

Nicht alle Spinell- bzw. Granat-Lherzolite haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Größere Unterschiede finden sich hauptsächlich in den Gehalten von Ca, Al und Ti.

Bei den ultramafischen Knollen, die mit ihren Al/Si , Ca/Si , Ti/Si usw.-Verhältnissen in den Bereich undifferenzierter Meteorite fallen, erreichen auch die Konzentrationen zahlreicher Spurenelemente meteoritische relative Häufigkeiten (z.B. schwere seltene Erden und Sc)(Frey u.Green 1974³⁵, Palme et al 1978³⁶).

Die ultramafischen Knollen, die in ihrem Hauptelementchemismus (abgesehen von Fe) undifferenzierten Meteoriten am nächsten kommen, kann man als primitiv bezeichnen, da sie den nahezu unfraktionierten Erdmantel darstellen müssen. Jagoutz et al (1979)² haben eine Reihe solcher primitiver Spinell-Iherzolite analysiert und daraus eine Tabelle der Häufigkeiten der chemischen Elemente im Erdmantel abgeleitet. Für die Elemente, die in den Hauptphasen der Spinell-Iherzoliten konzentriert sind, können so zuverlässige Mantelhäufigkeiten erhalten werden. Bei inkompatiblen Elementen sind solche Abschätzungen weniger zuverlässig, da sie durch metasomatische Prozesse zugeliefert werden können. Da sich die inkompatiblen Elemente, selbst bei einem ganz kleinen Grad an partieller Aufschmelzung in der Schmelze konzentrieren, sind sie auch zumeist zu einem nicht unbedeutenden Prozentsatz in der Kruste konzentriert (z.B. Cs, Ba, La, siehe Tab.9).

Tab.9 Das Verhältnis der Konzentration einzelner Elemente
in der Erdkruste zur Konzentration im Erdmantel(SC1)

	Mantel	Kruste	Kruste/ Mantel
Zn(ppm)	49.6 ^a	77 ^d	1.6
Ga(ppm)	3.7 ^b	18 ^d	4.9
Ge(ppm)	1.31 ^b	1.5 ^f	1.1
As(ppm)	0.104 ^b	1.8 ^f	17
Se(ppb)	12.6 ^a	150 ^d	12
Ag(ppb)	2.5 ^a	70 ^d	28
Cd(ppb)	25.5 ^a	100 ^d	3.9
In(ppb)	18.1 ^a	100 ^f	5.5
Sn(ppb)	98.8 ^a	2000 ^d	20
Sb(ppb)	4.5 ^a	200 ^d	44
Te(ppb)	19.9 ^a	2 ^e	0.1
Co(ppm)	97.6 ^b	25 ^d	0.26
Ni(ppm)	1890 ^b	30 ^d	0.016
Cs(ppb)	1.44 ^a	1300 ^d	903
Ba(ppm)	2.60 ^a	543 ^d	209
La(ppm)	0.51 ^b	29 ^d	57
P (ppm)	62 ^c	760 ^d	12.3

Literatur :

- a diese Arbeit
- b Jagoutz et al (1979)²
- c Weckwerth (1982)⁵⁴
- d Wedepohl (1975,1981)³²
- e Handbook of Geochemistry³³
- f Taylor (1964)³⁴

3.1.2. Siderophile Elemente

3.1.2.1. Hochsiderophile Elemente

Dies sind Elemente, die sich bei einer Metall/Silikat-Trennung vollständig in die Metallphase konzentrieren. Ihre Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten sind größer als 10^4 . Zu diesen Elementen gehören Ir, Os, Re, Au und Pd. Wie aus Abb.2 zu erkennen ist, sind ihre relativen Häufigkeiten untereinander chondritisch. Te scheint in den ultramafischen Knollen in der gleichen Häufigkeit wie die übrigen hochsiderophilen Elemente vorzukommen (Kap.3.2.1).

3.1.2.2. Mittelsiderophile Elemente

Dies sind Elemente mit einem Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient, der kleiner als 10^4 ist. Dazu gehören Ni, Co, Cu, Ga, Zn, Sn, As, Cd, und Sb. Viele dieser Elemente sind auch chalkophil. Die Häufigkeiten der mittelsiderophilen Elemente im Erdmantel sind um 1 bis 2 Größenordnungen höher als die der hochsiderophilen Elemente. Die mittelsiderophilen Elemente lassen sich grob in 2 Gruppen teilen: Elemente, die Verarmungsfaktoren von ca. 10 haben (Ni, Co, Cu, Ga, Zn) und solche, die einen stärkeren Verarmungsfaktor haben (Sn, As, Ge, Cd, Sb).

3.1.3. Die Häufigkeiten der siderophilen Elemente im oberen Erdmantel

Die Häufigkeiten der siderophilen Elemente im oberen Erdmantel werden diskutiert. Chou (1978) glaubt, daß die hochsiderophilen Elemente durch Akkretion einer C1-chondritischen Komponente auf den Erdobermantel nach der Abtrennung des Erdkerns zugesetzt wurden. Chou berechnet, daß ca. 1% einer chondritischen Komponente genügen würde, um die Häufigkeiten der hochsiderophilen Elemente zu erklären. Durch dieses Argument kann man die zwei charakteristischen Eigenschaften der hochsiderophilen Elemente erklären, nämlich (1) trotz des hohen Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten von 10^4 bis 10^5 eine recht hohe relative Häufigkeit von 10^{-2} bis 10^{-3} im Mantel zu besitzen und (2) die chondritischen Verhältnisse der einzelnen Elemente untereinander. Im inhomogenen Akkretionsmodell von Wänke (1981)⁵ werden die Häufigkeiten hochsiderophiler Elemente im Erdmantel in ganz ähnlicher Weise erklärt. Die Akkretion begann mit hochreduziertem Material. Nachdem die Erde etwa 2/3 der heutigen Masse erreichte und der Kern sich gebildet hat, wurde mehr und mehr oxidiertes Material zugemischt. Geringe Mengen von noch vorhandenem metallischen Fe (< 1%) reichten aus, um alle hochsiderophilen Elemente in den Kern zu extrahieren. Nachdem die Erde ca. 99.8% der heutigen Masse erreicht hatte, wurde ein Zustand erreicht, in dem kein metallisches Fe-Ni mehr vorhanden war. Für die letzten 0.2% einer unfraktionierten C1-chondritischen

Komponente war dann die Extraktion hochsiderophiler Elemente durch metallisches Fe nicht mehr möglich. Deshalb bleiben die Elemente in C1 chondritischen Verhältnissen im Mantel. Für die Erklärung über die Häufigkeit der mittelsiderophilen Elemente gibt es zwei verschiedene Modelle. Jagoutz et al (1979)² haben vorgeschlagen, daß der Verarmungsfaktor der mittelsiderophilen Elemente durch die Akkretion von einigen 10% einer C1-chondritischen Komponenten erklärt werden kann. Dieses Material wurde zu dem Zeitpunkt akkretiert, als sich der Kern schon gebildet hatte und das Material war schon genügend oxidiert, so daß Ni und Co in der Silikatphase gehalten wurden. Nach diesem Modell sollten auch die stärker verarmten mittelsiderophilen Elemente (Ge,Sb,Cd usw.) anfangs Verarmungsfaktoren von ca. 10 gehabt haben, ähnlich wie Co und Ni, d.h. sie lagen auf der Linie I der Abb.3. Aber aus welchen Gründen sind sie stärker verarmt als andere mittelsiderophile Elemente? Morgan et al (1980,1981)^{3,4} glauben, daß die Verarmung der mittelsiderophilen Elemente von der Flüchtigkeit der Elemente abhängig ist. Da sie die Elemente In,Zn,Cd,Ag,Tl,Bi,Sb,Se,Te und Ge als flüchtige Elemente bezeichnen, nehmen sie offenbar die Kondensationstemperatur im solaren Nebel als Maß für die Flüchtigkeit (Tab.10). Aber diese Kondensationstemperatur im solaren Nebel ist als Maß für die Flüchtigkeit bei Akkretions- und Fraktionierungsprozessen nicht geeignet. Denn wenn die Kondensationstemperatur verantwortlich für den Grad der Verarmung ist, dann sollten z.B. Zn und In ähnliche Verarmungsfaktoren

haben wie Sn,Cd,Sb usw.. Dreibus (1981)³⁸ zeigte aber experimentell, daß Zn und In im oxidierenden Milieu nicht flüchtig sind. Hierfür wurde der C2-Chondrit "Murchison" als Probe verwendet und unter Zufuhr von Wasserdampf bzw. Stickstoff 30 Min. lang bei 1000°C erhitzt. Wie Tab.12 zeigt, erleiden Zn und In im oxidierenden Milieu (Wasserdampf) keine Verluste. Auf diese Weise kann man die hohe Häufigkeit von Zn und In im Mantel trotz ihrer niedrigen Kondensations-temperatur erklären. Aber war der Erdobermantel überhaupt im oxidierenden Zustand ? Arrhenius (1981)³⁹ meint, daß Wasser durch Subduktion in den Mantel gelangt. Dieses Wasser wird im Mantel erhitzt, bildet ein oxidierendes Milieu und extrahiert Cl,Br,C,S und Se fast vollständig aus dem Mantel in die Kruste.

Ge zeigt eine konstante Konzentration in allen Mantel- und Krustenproben (0.7-1.5ppm) und ist in der Kruste nicht angereichert. Für die Verarmung von Ge spielt sein relativ hoher Metall/Silikat-Verteilungskoeffizient (1280, Schmitt 1982)⁴⁰ eine große Rolle. Kleine Mengen vom metallischen Fe genügen dann, um einen großen Teil des Ge aus dem Mantel zu extrahieren, während die Häufigkeiten der weniger siderophilen Elemente wie Ni und Co dadurch kaum verändert werden. Die drei Elemente Cd,As und Sn haben chalkophilen Charakter. Cd ist wesentlich chalkophiler als As und Sn. Cd wurde vermutlich zum Teil mit S in den Kern extrahiert (Kap.3.2.5). As und Sn wurden sicherlich weniger in den Kern extrahiert als Cd. As ist im oxidierenden Milieu

Tab.10 Kondensationstemperatur einiger Elemente
im solaren Nebel bei 10^{-4} atm. und 50%
Kodensation (Ringwood 1980)⁴²

Elemente	Temperatur(K)
P	1290
Au	1230
Ii	1225
As	1135
Cu	1118
Ga	1075
Ag	952
Sb	910
Ge	812
Sn	720
Zn	700
Se	684
Te	680
Cd	680
Bi	470
In	460
Tl	440

Tab.11 Aktivitätskoeffizient einiger Elemente⁴³

Cu	9.5
Sn	2.8
Cr	2.2
Co	1.05

Tab.12

Flüchtigkeit der Elemente in oxidierendem
(mit H₂O-Dampf) und in reduzierendem
(mit N₂) Milieu: Verwendete Probe=Murchison
(C2-Chondrite), Temperatur ; 1000°C,
Experimentsdauer ; 30 min.(Dreibus, 1981)³⁸

Elemente	Verluste in %	
	mit H ₂ O Dampf	mit N ₂
Na	0	0
K	0	0
Cl	100	41
Br	100	27
C	100	97
S	99.7	23
Zn	0	41
As	50	7
Se	100	5
In	0	10
Re	82	0
Os	70	0
W	34	0
Mo	70	0

recht flüchtig und wurde daher auch zum Teil in die Kruste transportiert. Für Sn und Sb ist es nicht leicht, einen Hauptfaktor für die Verarmung zu finden. Leider fehlen die Daten über die Flüchtigkeit dieser Elemente. Beide Elemente, vor allem Sb sind in der Kruste angereichert (Tab.9).

Neben der Siderophilität ($-\log f_{O_2}$) (siehe Abb.3), der Chalkophilität ($-\log f_{S_2}$) und der Flüchtigkeit gibt es noch einen Faktor, der die Verarmung eines Elements beeinflussen kann : der Aktivitätskoeffizient. Dieser Koeffizient ist im experimentell bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten enthalten, aber nicht in der ($-\log f_{O_2}$)-Darstellung. Tab.11 zeigt verschiedene Aktivitätskoeffizienten von Spurenelementen im metallischen Fe. Cu hat einen Aktivitätskoeffizienten größer als 1. Dies bedeutet, daß Spuren von Cu von metallischem Fe sozusagen abgestoßen werden. Cu hat vielleicht einen relativ hohen Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten. Ein großer Aktivitätskoeffizient könnte die Häufigkeit dieses Elements im Erdmantel erhöht haben.

Es gibt aber ein alternatives Modell, welches ein Kern-Mantel-Gleichgewicht bzw. ein komplexes Gleichgewicht zwischen Metall, Silikat und Schwefel annimmt (das homogene Akkretionsmodell). Arculus und Delano (1980)⁴⁴ behaupten, daß der Verarmungsfaktor von G für Oxide bzw. Sulfide abhängig ist. Dies ist in Abb.3 durch Linie II dargestellt. Die

Häufigkeiten der siderophilen Elemente sollten auf dieser Linie liegen. Man braucht hier Erklärungen, warum einige Elemente höher liegen als Linie II. Die Erklärung ist die Chalkophilität der Elemente. Abb.4 zeigt den Zusammenhang zwischen ΔG für Sulfide und die relative Häufigkeit der Elemente. Arculus et al meinen, wegen des chalkophilen Charakters haben diese mittelsiderophilen Elemente eine hohe Häufigkeit im Vergleich zu hochsiderophilen Elementen. Die Hauptmenge dieser mittelsiderophilen Elemente wurde mit S zusammen in den Kern extrahiert (80%), aber ca. 20% der ursprünglichen Menge dieser Elemente blieben als Sulfide im Erdmantel. Als Beispiel geben sie die relative Häufigkeit von Sn (0.3) und die von Ge (0.03) an und erklären, daß diese unterschiedliche Häufigkeit auf die unterschiedliche Chalkophilität zurückzuführen ist. Abb.4 zeigt unterschiedliche Chalkophilität beider Elemente. Aber nach meinen eigenen Daten (Tab.8) gibt es nur einen geringfügigen Unterschied zwischen den Häufigkeiten beider Elemente (Sn 0.028, Ge 0.021).

relative
Häufigkeit

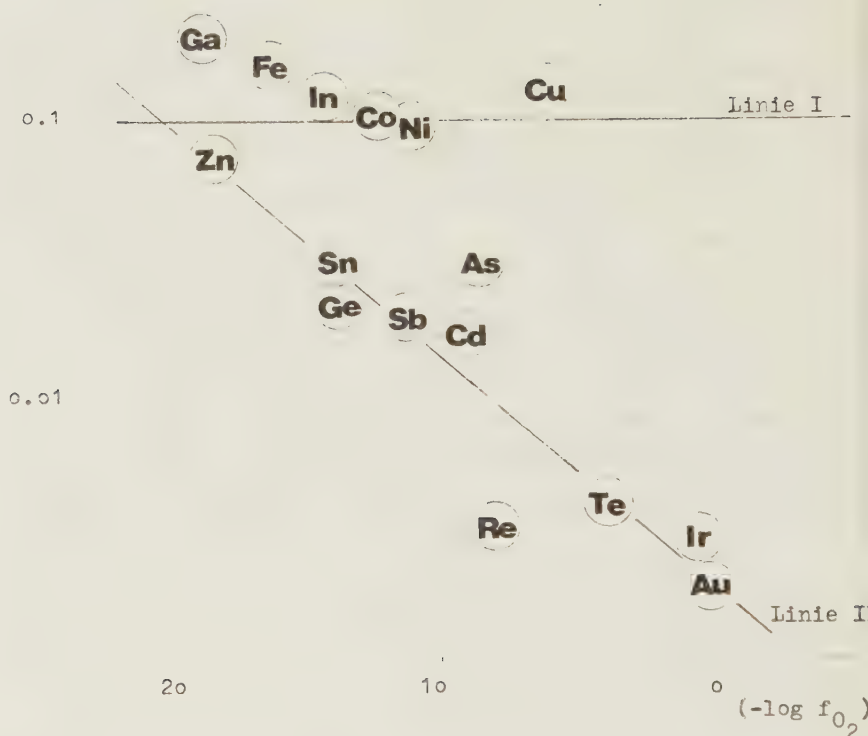


Abb.3 Relative Häufigkeit in Abhängigkeit von der Siderophilität. Linie I deutet auf das inhomogene Akkretionsmodell hin ; alle mittelsiderophilen Elemente lagen am Anfang auf dieser Linie. Wegen der Flüchtigkeit und des hohen Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten liegen einige Elemente unter der Linie I. Dagegen deutet Linie II auf das homogene Akkretionsmodell hin, d.h. der Verarmungsfaktor ist eine Funktion von ΔG_{Oxide} bzw. $\Delta G_{\text{Sulfide}}$. Mit diesem Modell sind ähnliche Häufigkeiten von Zn, In, Co, Ni und Cu schwer zu erklären.

Zur Abb.3

f_{O_2} ist die Sauerstoff-Fugazität, bei der Metall(M) und Oxide MO , MO_2 usw. im Gleichgewicht sind, bei höheren f_{O_2} ist nur das Oxid, bei minderen nur das Metall stabil. Diese Sauerstoff-Fugazität wird folgendermaßen abgeleitet.^{45,46} Man betrachtet die Oxidationsreaktion ; $M + O_2 \rightleftharpoons MO_2$ Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion lautet

$$K = \frac{a_{MO_2}}{a_m \cdot f_{O_2}} = \frac{1}{f_{O_2}} \quad (a=\text{Aktivität})$$

Wenn man MO_2 und M als reine Phase betrachtet, kann man für beide Aktivitäten 1 setzen. Aus der thermodynamischen Formel folgt : $\Delta G_{\text{oxide}}^o = -RT \ln K$ und daher

$$\Delta G_{\text{oxide}}^o = -RT \ln(1/f_{O_2}) \quad \text{und} \quad -\Delta G/2.303RT = -\log f_{O_2}$$

Wenn die Oxidationsreaktion stattfindet, ist $\Delta G_{\text{oxide}}^o$ immer kleiner als Null und daher auch f_{O_2} kleiner als Null. Um den Betrag von f_{O_2} anschaulicher zu machen, wird beiden Seiten der obigen f_{O_2} Gleichung ein Minus-Vorzeichen gegeben. Je kleiner der Betrag von f_{O_2} , desto siderophiler ist das Element.

Über die relative Häufigkeit bezogen auf C1 und Si siehe Kapitel 2.7.

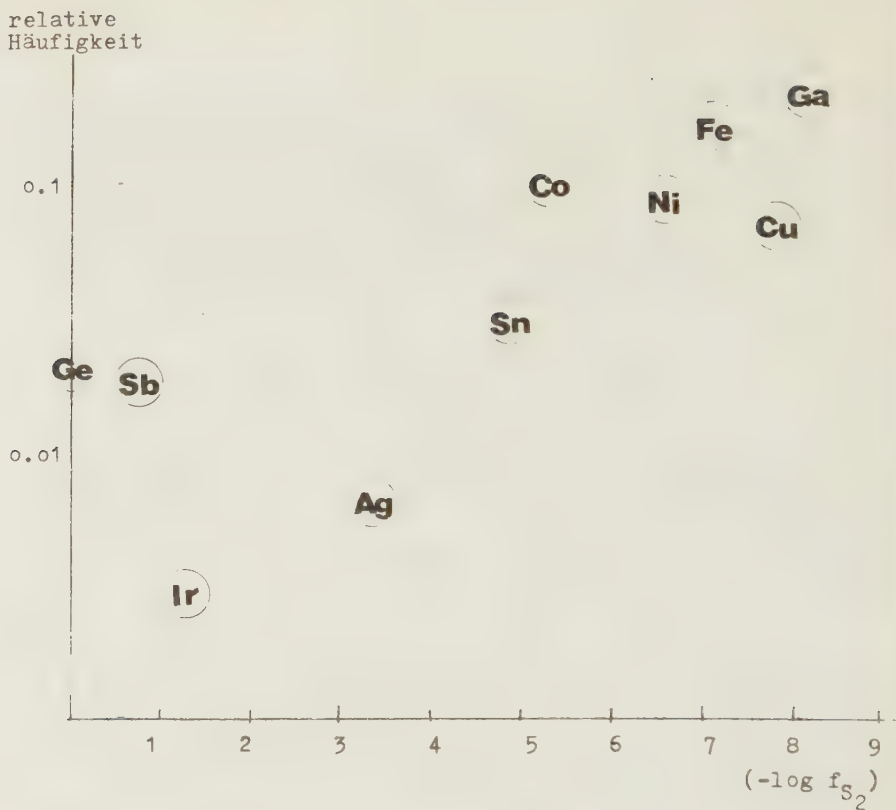


Abb.4 Relative Häufigkeit in Abhängigkeit von der Chalkophilität. Man findet keinen eindeutigen Zusammenhang beider Faktoren.

3.2. Geochemische Fraktionierung

Es gibt neben der Analyse ultramafischer Gesteine noch eine andere Möglichkeit, Informationen über den Chemiesmus des Erdmantels zu erhalten.

Durch partielles Aufschmelzen des Erdmantels entstehen Magmen, die unter Umständen als Basalte an die Erdoberfläche gelangen. Bei diesem partiellen Schmelzen verteilen sich Haupt- und Spurenelemente in charakteristischer Weise zwischen dem festen Residuum und der flüssigen Schmelzphase. Das Verhältnis der Konzentrationen eines Elements in der festen und flüssigen Phase wird der Verteilungskoeffizient dieses Elements genannt. Kennt man beispielsweise die Konzentration von Spurenelementen in Basalten, sowie die entsprechenden Verteilungskoeffizienten, so kann man die Konzentrationen dieser Elemente im ursprünglichen Mantel berechnen. Zu diesem Zweck ist es günstig, möglichst primitive (unfraktionierte) Gesteine zu untersuchen. Je mehr die chemische Zusammensetzung dieser Gesteine der des Mantels ähnlich ist, umso geringer ist der Grad der Fraktionierung und umso zuverlässiger können die Elementhäufigkeiten des ursprünglichen Mantels abgeschätzt werden.⁴⁸

Es wurden deshalb ein Komatiit und zwei komatiitische Basalte analysiert. Die Komatiite repräsentieren einen relativ großen Grad an partieller Aufschmelzung des oberen Erdmantels.⁵³

Es werden jetzt Fraktionierungen von Spurenelementen nach chemischen Gruppen getrennt diskutiert.

3.2.1. Gruppe VIa (S,Se,Te)

Die relativen Häufigkeiten dieser Elemente im Erdmantel betragen 1×10^{-4} für S, 3×10^{-3} für Se und 4×10^{-2} für Te (siehe Tab.8), sind also stark verarmt im Vergleich zu allen anderen Elementen (Abb.2). Wänke (1981) betrachtet diese 3 Elemente als flüchtig und erklärt die starke Verarmung dieser Elemente so, daß die flüchtigen Elemente während der Akkretion der Erde an die Oberfläche gebracht und verdampft wurden oder daß das oxidierte C1-chondritische Akkretionsmaterial bereits vor der Akkretion auf der Erde an flüchtigen Elementen verarmt war. Die unterschiedliche Häufigkeit dieser 3 Elemente läßt vermuten, daß die Flüchtigkeit von S-Se-Te abnimmt und mehr S durch eine kleine Menge von Metall in den Kern extrahiert wurde als Se und Te. Aber es gibt gewisse Zweifel, ob die relativen Häufigkeiten der flüchtigen Elemente in Mantelknollen überhaupt die Häufigkeiten im ursprünglichen Erdmantel repräsentieren. Daher kann die relative Häufigkeit dieser flüchtigen Elemente keine so wichtige Rolle für die Diskussion über die Akkretion der Erde spielen. Se/S-Verhältnisse in C1-Chondriten und in irdischen Proben sind recht ähnlich (Tab.13). Dagegen deutet das niedrige Se/S-Verhältnis im SC1 auf eine deutliche Verarmung von S in dieser Probe hin. Die relative Häufigkeit von Te im Erdmantel ist identisch mit der von hochsiderophilen Elementen. Da Te in Eisenmeteoriten nicht besonders stark angereichert ist,⁴⁷ ist Te

Tab.13 Konzentrationsverhältnisse der Elemente in
C1-Chondriten und irdischen Proben

	C1	SC1 [*]	Komat= iit	Komat. Basalt	MORB ⁴⁹	BCR1 ^{49 50 51}
Se/S(10^{-4})	3.3	16	2.7	1.8	1.2	2.1
Se/Te	8.1	0.63	3.3	9.1	63	15
Te/S(10^{-5})	4.0	249	8.2	2.0	0.2	1.4
As/P(10^{-4})	18	16	19	8.2	3.5	4.5
As/Sb	15	23	4.5	3.5	22	1.2
Sb/P(10^{-5})	13	7.0	42	28	1.6	37
Ge/Si(10^{-5})	29	0.47	0.32	0.34	0.59	0.55
Ge/Sn	18	13	1.2	1.1		0.54
Sn/Si(10^{-6})	16	0.46	2.6	3.0		10
Ga/Al(10^{-4})	11	1.7	2.1	2.2	2.0	3.0
Ga/In(10^{+1})	12	20	41	27	23	24
In/Al(10^{-6})	9.3	0.83	0.51	0.85	0.86	1,27
Cd/Zn(10^{-4})	22	5.1	8.6	7.8	13	11

MORB : Basalte der mittelozeanischen Rücken

BCR1 : Columbia River Basalte(kontinentale Basalte)

kein hochsiderophiles Element und die relative Häufigkeit von Te beruht vermutlich auf der großen Flüchtigkeit dieser Elemente.

3.2.2. Gruppe Va (P,As,Sb)

Die relativen Häufigkeiten der Elemente dieser Gruppe im Erdmantel sind recht ähnlich (P 3.1×10^{-2} , As 2.8×10^{-2} , Sb 1.8×10^{-2}). Wie Tab. 14 zeigt, nimmt der Gehalt dieser Elemente vom SC1 zum BCR1 zu. Da alle 3 Elemente vor allem in kontinentalen Basalten (BCR1) angereichert sind, haben sie mehr oder weniger inkompatiblen Charakter. Da der Fraktionierungsgrad in der Folge Sb-F-As abnimmt, kann man annehmen, daß die Inkompatibilität in derselben Weise abnimmt. Sb ist in MORB (Basalte der mittelozeanischen Rücken) stark verarmt. MORB sind an hoch-inkompatiblen Elementen verarmt. Sb liegt offenbar in MORB als Sb^{+} vor.

Im Gegensatz zu Elementen der Gruppe-VI sind die relativen Häufigkeiten der Elemente dieser Gruppe primär von der Inkompatibilität der einzelnen Elemente abhängig.

Tab.14 Konzentrationen von P,As und Sb in verschiedenen irdischen Proben

	CI	SC1	Komat= iit	Komat. Basalt	MORB ⁴⁹	BCR1 ^{49,50,51}
P(ppm)	1010	62	100	300	700	1570
As(ppb)	1850	104	152.	238.	248	710
Sb(ppb)	127	4.5	42	88	11.5	584

3.2.3. Gruppe IVa (Si,Ge,Sn)

Die Si/Ge-Verhältnisse in irdischen Proben sind ungefähr konstant (Tab.13). Capobianco et al (1982)⁵² berichtet, daß Ge in einer Silikatschmelze geringfügig angereichert ist im Vergleich zu koexistierenden Olivinen, das Si/Ge-Verhältnis bleibt jedoch konstant.

Die relativen Häufigkeiten von Ge und Sn im SC1 wurden bereits ausführlich diskutiert (Kap.3.1.3). Das Ge/Sn-Verhältnis von C1-Chondriten vom SC1 unterscheidet sich um einen Faktor zwei. Das könnte bedeuten, daß Sn einen niedrigeren Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten hat als Ge. Sn zeigt einen gewissen chalkophilen Charakter (Abb.4) und korreliert gut mit P in irdischen Proben (Abb.5). Das Sn/P-Verhältnis im Komatiiten ist viel höher als in sonstigen irdischen Proben. Dieses mag auf einen erhöhten Sn-Gehalt im Komatiiten durch Kontamination zurückzuführen sein (Kap.3.3)

3.2.4. Gruppe IIIa (Al,Ga,In)

Die Konzentrationsverhältnisse dieser Elemente variieren in verschiedenen irdischen Proben wenig (Tab.13). Ga und In bilden keine eigenen Mineralien und deshalb ersetzen sie oft Elemente, die geochemisch ähnliche Eigenschaften haben. Diese 3 Elemente werden kaum voneinander getrennt.

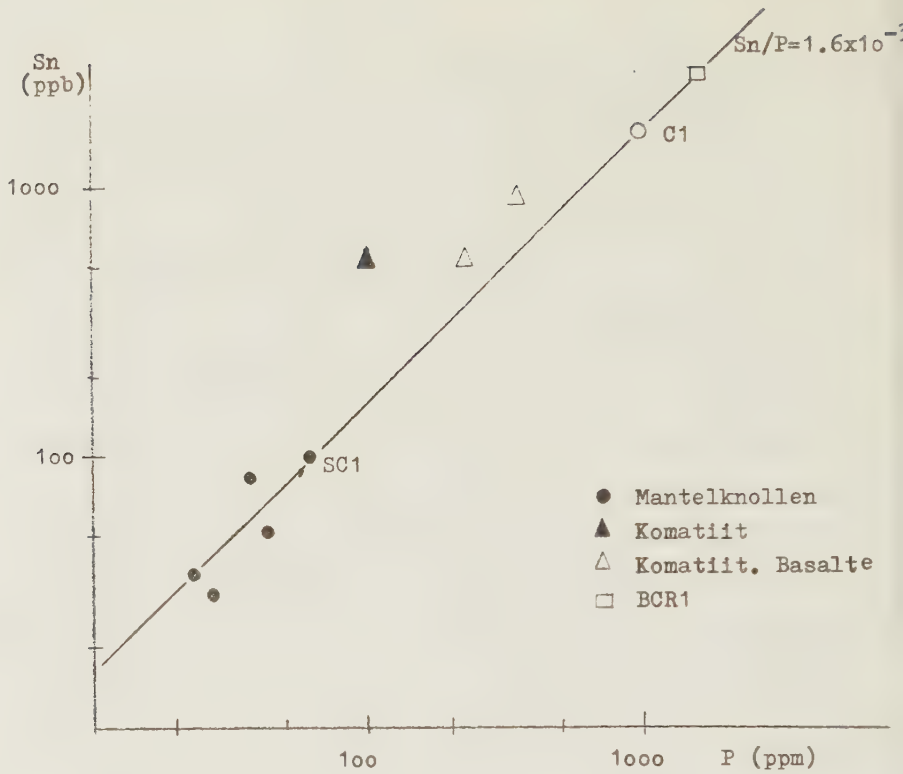


Abb. 5 Sn korreliert gut mit P. Das Sn/P-Verhältnis im Komatiiten ist viel höher als in sonstigen irdischen Proben.

3.2.5. Gruppe IIb (Zn,Cd)

Beide Elemente zeigen unterschiedliche geochemische Eigenschaften. Während Zn einen niedrigen Sulfid-/Silikat=schmelze-Verteilungskoeffizienten hat (McLean et al 1976)⁵⁵ zeigt Cd vermutlich größere Affinität zu S. Eine hohe Cd-Konzentration in Troilit von Meteoriten wurde bereits 1930 von Noddack festgestellt.⁴⁷ Cd ist siderophiler als Zn (Abb.3) und hat in den Mantelknollen eine relative Häufigkeit von 0.017 (Tab.8), aber es ist in der Kruste nur leicht angereichert. Elemente, die ähnliche Häufigkeiten in Mantelknollen haben (z.B. Sn.Sb) zeigen deutliche Anreicherung in der Kruste. Cd könnte von Fe bzw. FeS teilweise in den Kern extrahiert worden sein. Wenn das so ist, muß Cd einen relativ hohen Metall/Silikat- bzw. Sulfid/Silikat-Verteilungskoeffizienten haben. Trotz unterschiedlicher geochemischer Eigenschaften haben sich beide Elemente voneinander nicht stark getrennt (Abb.6).

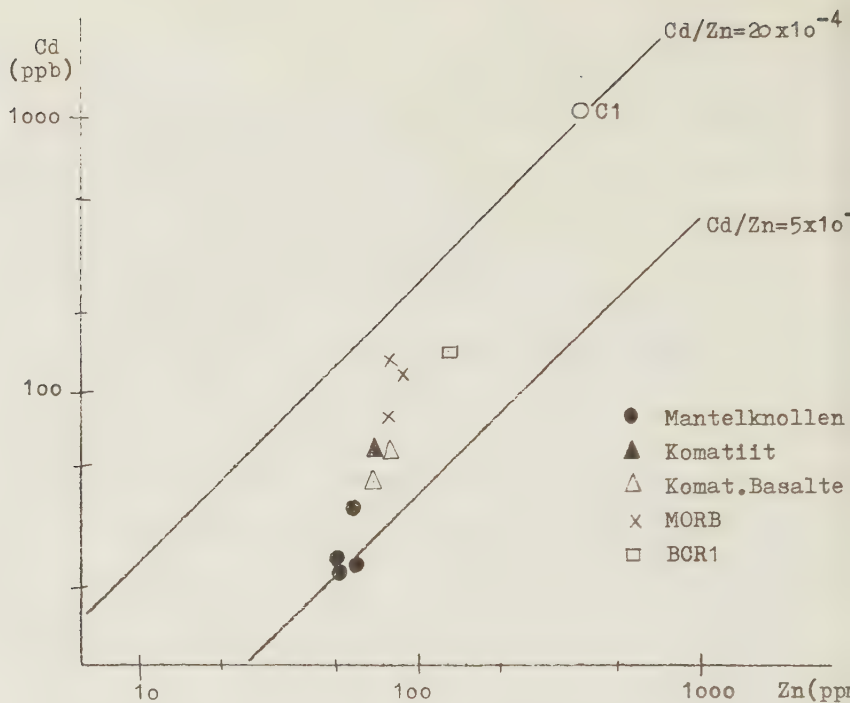


Abb.6 Trotz unterschiedlicher Ionenradien, Siderophilität und Chalkophilität ändert sich das Cd/Zn Verhältnis in irdischen Proben nur relativ wenig.

3.3. Komatiit

Tab.15 zeigt das Verhältnis der Konzentrationen einzelner Elemente im Komatiiten zu den Konzentrationen im SC1. Da der Komatiit einen relativ großen Grad an partieller Aufschmelzung des oberen Erdmantels repräsentiert,⁵³ sollen die Konzentrationsverhältnisse einzelner Elemente ungefähr 1 sein. Doch diese Verhältnisse von Cs,Rb,K,Sb und Sn weichen stark von 1 ab. Entweder ist die Konzentration dieser Elemente im SC1 zu niedrig (Wegen starker Inkompatibilität) oder die Konzentration im Komatiiten zu hoch (wegen Kontamination durch Grundwasser bzw. durch metasomatische Prozesse). Der von Sun (1982)⁴⁸ abgeschätzte Gehalt einiger Elemente im Erdmantel ist in Tab.16 angegeben. Die Daten der experimentell bestimmten Konzentration vom SC1 liegen allgemein niedriger als der von Sun abgeschätzte Mantelwert (Abb.7). Auch wenn man diesen abgeschätzten Wert als repräsentativen Mantelwert annimmt, sind Konzentrationsverhältnisse Komatiit/SC1 für Sb,Cs und Rb noch immer weit von 1 entfernt Tab.15). Dafür ist der durch Kontamination verursachte große Gehalt dieser Elemente im Komatiiten verantwortlich. Zwischen dem abgeschätzten und beobachteten Gehalt von Sb(4.5ppb) für den Erdmantel gibt es keinen Unterschied. Im Gegensatz zu Cs,Rb und K repräsentiert der Sb-Gehalt im SC1 den Mantelwert. Vermutlich liegt Sb im Mantel zum Teil als Sb^{3+} vor. Das hohe Konzentrationsverhältnis Komatiit/SC1 von Sb läßt sich auf den großen Gehalt im Komatiiten zurückführen.

Das Konzentrationsverhältnis Komatiit/SC1 von Ge ist recht niedrig (0.5) und niedriger als das entsprechende Verhältnis von Ni(0.6).

Die Konzentrationsverhältnisse Komatiit/SC1 von hochsiderophilen Elementen zeigen, daß Au wegen seines wenig refraktären Charakters ganz andere Fraktionierungseigenschaften zeigt als Ir und Os.

Tab. 15

Konzentrationsverhältnisse

	Komatiit / SC 1	Komatiit / abgeschätzte Mantelwert
inkompatible Elemente		
Sr	0.23	0.26
P	1.6	1.1
Ba	2.0	0.7
K	2.9	2.0
Sb	9.3	9.3
Rb	10	4.3
Cs	438	50
mittel siderophile Elemente		
Ge	0.5	
Ni	0.6	
Co	1.1	
In	1.2	
Zn	1.4	
As	1.5	
Te	1.7	
Ga	2.3	
Cd	2.3	
Sn	5.4	
hoch siderophile Elemente		
Os	0.4	
Ir	0.5	
Au	2.0	

Tab.16 Vergleich von Daten von SC1 mit abgeschätzten
Mantelwerten

	Abgeschätzte Mantelwerte (Sun, 1982) ⁴⁸	SC1	Komatiite
P(ppm)	92	64	100
K(ppm)	230	138	450
Rb(ppm)	0.66	0.28	2.85
Sb(ppb)	4.5	4.5	42
Cs(ppb)	8 - 17	8	622
Sr(ppm)	23	26.7	6.2
Ba(ppm)	7.1	2.6	5.15
La(ppm)	0.64	0.51	0.60

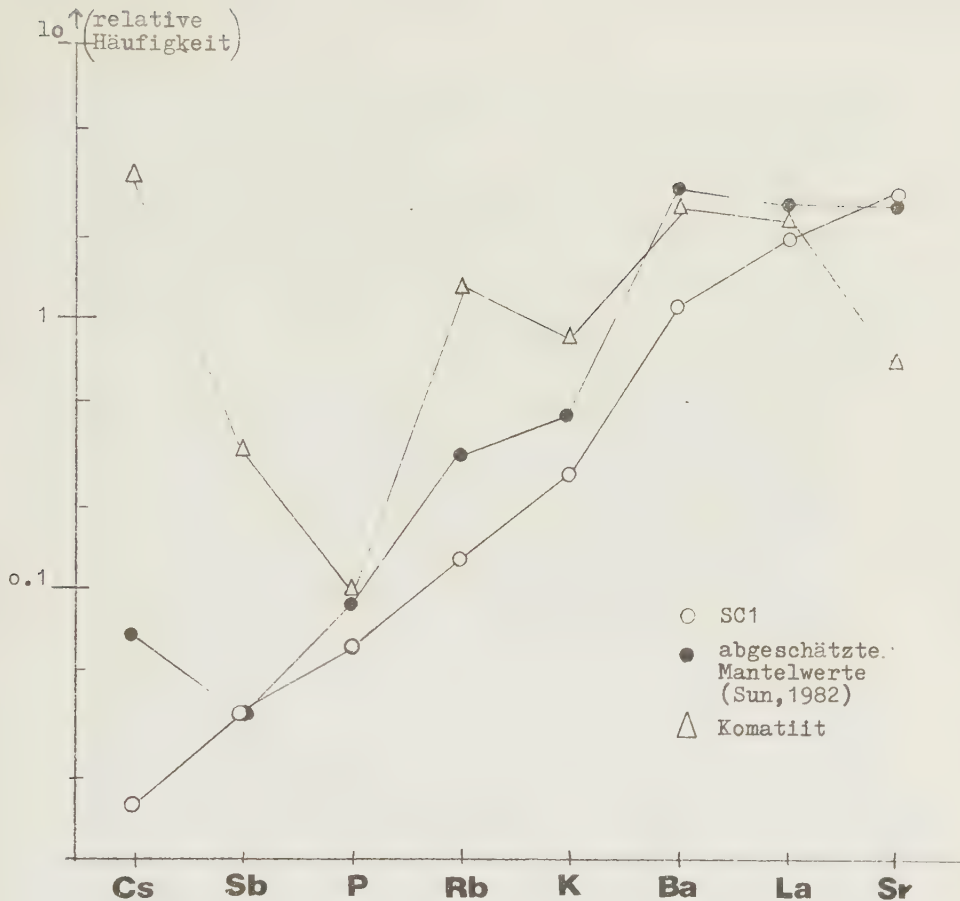


Abb.7 Relative Häufigkeiten einiger inkompatibler Elemente im SC1, Komatiit und abgeschätzte Mantelwerte

4. Zusammenfassung

Mittels eines neu entwickelten radiochemischen Analysengangs wurden die Gehalte einiger Spurenelemente (Ag, As, Au, Ba, Cd, Cs, Ga, Ge, In, Ir, Os, Rb, Re, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Te und Zn) in relativ unfraktionierten irdischen Proben untersucht. Aus den von sechs Spinell-Iherzbliten, einem Komatiiten und zwei komatiitischen Basalten gewonnenen Ergebnissen lassen sich für den Erdmantel repräsentative Häufigkeiten dieser Elemente abschätzen. Die Häufigkeiten dieser Elemente werden im Rahmen verschiedener Akkretionsmodelle diskutiert.

Bei dem klassischen homogenen Akkretionsmodell sollten die Häufigkeiten siderophiler Elemente im Erdmantel durch die Einstellung eines Metall(Kern)-Silikat(Mantel)-Gleichgewichts bestimmt sein. Bei Anwendung von im Labor bestimmten Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten für Ni, Co oder auch Au würde man mehr als 10-fach geringere Häufigkeiten dieser Elemente im Erdmantel erwarten, als tatsächlich in Proben aus dem Erdmantel gefunden werden. Arculus und Delano(1980)⁴⁴ haben versucht, die Häufigkeiten siderophiler Elemente im Erdmantel durch ein komplexes Gleichgewicht zwischen Metall, Silikat und Schwefel zu erklären. Nach diesem Modell wurden mittelsiderophile Elemente mit chalkophilem Charakter (Ni, Co, Cu, Ga, Sn usw.) zum großen Teil (80%) mit S in den Kern extrahiert. Auf diese Weise kann man zwar die Häufigkeiten von Ni und Co gut erklären, aber die Häufigkeiten anderer Spurenelemente, beispielsweise die des hier gemessenen Sn, passen nicht in dieses Modell. Auch scheint

der aus diesem Modell abgeschätzte S-Gehalt des Erdmantels von 2000 ppm zu hoch zu sein.

Auch inhomogene Akkretionsmodelle können die Häufigkeiten aller siderophiler Elemente im Erdmantel nicht auf einfache Weise erklären. Nach dem Modell von Wänke (1981)⁵ sind diese Häufigkeiten durch eine 20% chondritische Komponente bestimmt, die nicht mit dem Kern im Gleichgewicht steht. Nach diesem Modell sollten die Häufigkeiten mittelsiderophiler Elemente bei 0.1 liegen (normiert auf C1 und Si). Dies trifft auch für zahlreiche Elemente zu (Ni, Co, Fe usw.), doch eine Reihe von Elementen haben geringere Häufigkeiten ; Sn(0.028) As(0.028), Ge(0.021), Sb(0.018) und Cd(0.017). Die Häufigkeit von Ge kann wegen seines siderophilen Charakters schon durch Extraktion von einer kleinen Menge Metalls erheblich reduziert werden. In ähnlicher Weise kann die geringe Häufigkeit von Cd durch Extraktion von Fe bzw. FeS erklärt werden. Für die geringen Häufigkeiten von As, Sb und Sn ist es schwierig, eine Erklärung zu finden. Hierüber könnten genaue Untersuchungen der Metall/Silikat-Verteilungskoeffizienten, der Flüchtigkeiten im oxidierenden bzw. reduzierenden Milieu sowie der Inkompatibilitäten dieser Elemente weiteren Aufschluß geben.

Der Komatiit, der einen relativ großen Grad an partieller Aufschmelzung des oberen Erdmantels repräsentiert⁵³, zeigt im allgemeinen einen kleinen Fraktionierungsgrad der analysierten Elemente mit Ausnahme von Cs, Rb, Sn und Sb. Die Kontamination durch Grundwasser bzw. metasomatische Prozesse mag die Gehalte dieser Elemente im Komatiiten verändert haben.

5. Literaturverzeichnis

1) Chou, C.L. (1978)

Fractionation of siderophile elements ratios on the earth's upper mantle, Proc. 9 th. Lunar Planet. Sci. conf., 219-230

2) Jagoutz, E., Palme H., Baddenhausen H., Blum K., Cendales M., Dreibus G., Spettel B., Lorenz V., Wänke H. (1979)

The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. Proc. 10 th Lunar Planet. Sci. Conf., 2031-2050

3) Morgan, J.W., Wandless G.A., Petrie R.K., Irving A.J. (1981)

Composition of the earth's upper mantle - I siderophile trace elements in ultramafic nodules. Tectonophysics 75, 47-67

4) Morgan, J.W., Wandless G.A., Petrie R.K., Irving A.J. (1980)

Composition of the earth's upper mantle - II volatile trace elements in ultramafic Xenoliths. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th, 213-233

5) Wänke, H. (1981)

Constitution of terrestrial planets. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A303, 287-302

6) Kimura K., Lewis R.S., Anders E. (1974)

Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melt : Implications for the abundance of siderophile elements on the earth and moon. Geochim. cosmochim Acta 38, 683-701

- 7) Keays, R.R., Davidson, R.M. (1976)
Palladium, iridium and gold in the ores and host rocks
of nickel sulfide deposits in Western Australia.
Econ. geol. 71, 1214-1228
- 8) Wänke, H., Rieder R., Baddenhausen H., Spettel, B.,
Teschke F., Quijano-Rico M., Balacescu A. (1970)
Major and trace elements in lunar material. Proc.
Apollo 11 Lunar Sci. conf., Geochim Cosmochim. Acta,
Suppl. 1, Vol. 2, 1719-1727 Pergamon
- 9) Fresenius, W., Jander G. (1967)
Handbuch der analytischen Chemie III Quantitative
Analyse, Band Ib³, Elemente d. ersten Nebengruppe II
S. 212, Springer Verlag
- 10) Treadwell, W.D. (1960)
Physikochemische Grundlagen und Tabellen zur quantitativen
Analyse. S. 211, Verlag Deuticke, Wien
- 11) Treadwell, W.D. (1960)
Physikochemische Grundlagen und Tabellen zur quantitativen
Analyse. S. 62, Verlag Deuticke, Wien
- 12) Misumi, S. (1962)
Anorganische Chemie. S. 300, Verlag Beihukan
- 13) Merck-Bericht : Natriumtetraphenylborat
- 14) Bock, R., Kusche, H., Bock, E. (1953)
Die Verteilung von Metallbromiden zwischen wäßrigen
HBr-Lösungen und Diäthyläther. Zeit. analyt. Chemie
138, 167-178
- 15) Korkisch, J. (1969)
Modern methods for the separation of rarer metal ions.
S. 323, Pergamon Press

- 16) Treadwell, W.D. (1960)
Physikochemische Grundlagen und Tabellen zur quantitativen Analyse. S.180, Verlag Deuticke, Wien
- 17) Fresenius, W., Jander G. (1967)
Handbuch der analytischen Chemie, III Quantitative Analyse, Band Ib β , Elemente d. ersten Nebengruppe II S. 155, Springer Verlag
- 18) Korkisch, J. (1969)
Modern methods for the separation of rarer metal ions. S. 304, Pergamon Press
- 19) Treadwell, W.D. (1960)
Physikochemische Grundlagen und Tabellen zur quantitativen Analyse. S. 65, Verlag Deuticke, Wien
- 20) Treadwell, W.D. (1960)
Physikochemische Grundlagen und Tabellen zur Quantitativen Analyse. S. 195 Verlag Deuticke, Wien
- 21) Kraus, K.A., Nelson, F. (1960)
The radiochemistry of the rare earths : Sc, Y and Actinium, US atomic Energy Commission.
- 22) Peppard, D.F., Faris, J.P., Gray, P.R., Mason, G.W. (1953)
Studies of the solvent extraction behavior of the transition elements I - Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths. J.Physic.Chem. 57, 294-
- 23) Hayashi, K., Ogata, T. (1966)
Separation Von Te im Stahl mittels MIBK-Extraktion. Japan.Analyt. Chem. 15, 1120-1124

- 24) Korkisch, J. (1969)
Modern methods for the separation of rarer metal ions.
S.526, Pergamon Press
- 25) Korkisch, J., Feik, F. (1967)
Separation of Re(VII) from Mo (VI) and many other
elements bei Anionexchange. Analyt.Chim.Acta 37, 364-369
- 26) Jardanov, N., Mareva, St. (1966)
Untersuchungen über den Mechanismus der Se(IV)-
Extraktion mit gesättigten aliphatischen Monoketon.
Talanta, 13, 163-168
- 27) Willand, H.H., Furman, N.H. (1950)
Grundlage d. quantitativen Analyse. S.350, Springer
Verlag, Wien
- 28) Kraus, K.A., Nelson, F. (1956)
Peaceful Use Atom Energy, Geneva 1955, Vol VII, UN,
New York. S.113
- 29) Keays, R.R., Ganapathy, R., Laul, J.S., Krähenbühl, U.,
Morgan, J.W. (1974)
The simultaneous determination of 20 trace elements in
terrestrial, lunar and meteoritic material bei
radiochemical neutron activation analysis. Analyt.
Chim. Acta 72, 1-29
- 30) Korkisch, J. (1969)
Modern methods for the separation of rarer metal ions.
S.349, Pergamon Press.
- 31) Kruse, H. (1979)
Computers in Aktivation Analysis and Gamma-Ray
Spectroscopy. Proc.Conf. at Mayaguez, Puerto Rico.
S.76

- 32) Wedepohl, K.H. (1975)
Fortschr. Mineralogie 52, S.141-172
- 33) Wedepohl, K.H. (1969, 1970, 1972, 1974, 1978)
Handbook of Geochemistry, II-4, Te, Springer Verlag
- 34) Taylor, S.R. (1964)
Abundance of chem. elements in the continental Crust :
a new table. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1273-1285
- 35) Frey, F.A., Green, D.H. (1974)
The mineralogy, geochemistry and origin of lherzolite
inclusions in Victorian basanites. Geochim. Cosmochim.
Acta 38, 1023-1059
- 36) Palme, H., Baddenhausen, H., Cendales, M., Dreibus, G.,
Hofmeister, H., Kruse, H., Palme, C., Spettel, B.,
Vilcsek, E., Wänke, H., Kurat, G. (1978)
New data on lunar samples and achondrites and a
comparison of the least fractionated samples from
the earth, the moon and the eucrite parent body.
Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9 th, 25-27
- 37) Kurat, G., Palme, H., Spettel, B., Baddenhausen, H.,
Hofmeister, H., Palme, C., Wänke, H. (1980)
Geochemistry of ultramafic Xenoliths from Kapfenstein,
Austria : evidence for a variety of upper mantle
processes. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 45-60
- 38) Dreibus, G.
Persönliche Mitteilung
- 39) Arrhenius, G. (1981)
Intersction of ocean-atmosphere with planetary interior -
Advances in space exploration. Pergamon Press

- 40) Schmitt, W
Persönliche Mitteilung
- 41) Dams, R., Adams, F (1968)
Gamma-Ray Energies of Radionuclides Formed bei Neutron Capture
Determined bei Ge(Li) Spektrometry. Radiochim. Acta 10, 4-11
- 42) Ringwood, A.E. (1980)
Origin of the earth and Moon. S. 100, Springer Verlag
- 43) Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M.,
Kelly, K.K. (1973)
Selected values of the thermodynamic properties of
binary alloys. American soc. for metals
- 44) Arculus, R.J., Delano, J.W. (1980)
Siderophile element abundances in the upper mantle :
evidence for a sulfide signature and equilibrium with
the core. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 1331-1345
- 45) Kubaschewski, O., Alcock, C.B. (1979)
Metalurgical thermochemistry. 5th, Pergamon Press, Oxford
- 46) Robie, R.A., Hemingway, B.S., Fisher, J.R. (1979)
Thermodynamic Properties of Minerals and Related
Substances at 298.15 K and 1 bar Pressure and at High
Temperatures. United States Government Printing Office,
Washington, 1978, reprinted 1979
- 47) Mason, B. (1971)
Handbook of elemental abundance in meteorites. Gordon
and Breach science publishers
- 48) Sun, S.-S. (1982)
Chemical composition and origin of the earth's
primitive mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 179-192

- 49) Hertogen, J., Janssens, M.J., Palme, H. (1980)
Trace elements in ocean ridge basalt glasses :
implications for fractionations during mantle evolution
and petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 2125-2143
- 50) Flanagan, F.J. (1973)
1972 Values for international geochemical reference
samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1189-1200
- 51) Keays, R.R., Ganapathy, R., Laul, J.C., Krähenbühl, U.,
Morgan, J.W. (1974)
The simultaneous determination of 20 trace elements in
terrestrial, lunar and meteoritic material bei radio=
chemical neutron activation analysis. *Analyt. Chim.*
Acta 72, 1-29
- 52) Capobianco, C.J., Watsin, E.J. (1982)
Olivine/silicate melt partitioning of germanium :
an example of a nearly constant partition coefficient.
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 235-240
- 53) Nesbitt, R.W., Sun, S.S., Purvist, A.C. (1979)
Komatiites : Geochemistry and genesis.
Canadian Mineralogist 17, 165-186
- 54) Weckwerth, G.
Persönliche Mitteilung
- 55) McLean, W.H., Shimazaki, H. (1976)
The partition of Co, Ni, Cu and Zn between sulfide and silicate
liquids. *Econ. Geol.* 71, 1049-1057

Lebenslauf

Name : Junichi Nonaka
geboren : 10.9.1946 in Osaka/Japan
Vater : Yasunao Nonaka (+ 1981)
Mutter : Yukiko Nonaka geb. Mori
Familienstand : verheiratet seit 1975
Staats=
angehörigkeit : Japan
Ehegatte : Dr.med.Ulrike Faust-Nonaka geb. Faust
Kinder : Mario Nonaka, geb.:1977
Natalie Nonaka, geb.:1980

Ausbildung :

1962 - 1965 Städt. Gymnasium Mikunigaoka in Osaka/Japan
1965 - 1972 Musikstudium an der Musikakademie in Kyoto
und Fortsetzung des Studiums an der Musik=
akademie in Graz und Wien (Österreich) mit
anschließender beruflicher Tätigkeit als
Flötist im Theaterorchester Baden bei Wien
1.10.1972 Immatrikulation an der Universität Wien
(Fachbereich Chemie) nach vorherigem
Vorstudienlehrgang
26.6.1979 Diplomprüfung in Chemie an der Universität
Wien. Thema der Diplomarbeit : Quantitative
Bestimmung des Galliums in Manganknollen
ab 1.7.1979 Arbeit an der vorliegenden Dissertation am
Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn=
Institut) in Mainz

